

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012831863      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2000-003695/ 200001

XRAM Acc No: C00-000910

XRPX Acc No: N00-003141

Magnetic toner for electrostatic image development - of lamella  
structure has specific ratio of silicon dissolved in magnetic iron oxide  
to the total amount of silicon with specific ratio of iron dissolved to  
the total amount of silicon

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11282201	A	19991015	JP 9884802	A	19980331	200001 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9884802 A 19980331

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11282201	A	23	G03G-009/083	

Abstract (Basic): JP 11282201 A

NOVELTY - The magnetic toner has a lamella structure on wax domain. The total content of silicon as ASi and the rate of iron dissolved in the magnetic iron oxide with 20 weight percent of silicon as BSi, has ratio of BSi/ASi multiply 100 of 45- 85 %. The dissolution of iron in magnetic iron oxide with 10 wt.% of iron as CSi, has ratio of CSi/ASi multiply 100 of 35-70%.

DETAILED DESCRIPTION - The magnetic toner having toner particles contain binder resin, wax and magnetic iron oxide. The toner has a lamella structure of 0.3 or 2.0  $\mu$ m on the wax domain when the wax is observed by transmission electron microscope. The magnetic iron oxide is a standard for iron element. 0.2-4 wt.% of one or more metallic element is manganese, zinc, nickel, copper, cobalt, chromium, cadmium, aluminium, tin and magnesium. 0.2- 0.8 wt.% of silicon element is also contained in the magnetic iron oxide. The total content of silicon as ASi and the rate of iron dissolved in the magnetic iron oxide with 20 wt.% of silicon as BSi. The ratio of BSi/ASi multiply 100 is 45-85%. The dissolution of iron in magnetic iron oxide with 10 wt.% of iron is CSi. The ratio of CSi/ASi multiply 100 is 35-70%.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for process cartridge in which the apparatus is removed for an image forming apparatus main body. The process cartridge is a latent image holder for holding static charge image. A charge member carries the electrification of the latent image holder by contacting the holder and impressing the voltage from outside. The image developing apparatus is a toner receipt part which retains the toner to form toner image. The apparatus has a moving stirring means.

USE - The magnetic toner is used for electrostatic image development.

ADVANTAGE - The magnetic toner and process cartridge provides good quality image having endurance with good fixing property and offset-proof property. Even though the toner receipt part has irregular shape, the toner is supplied smoothly. The magnetic toner does not fade.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the outline of the kneading apparatus to manufacture toner. (2) Paddle.

Dwg.2/5

Title Terms: MAGNETIC; TONER; ELECTROSTATIC; IMAGE; DEVELOP; LAMELLA;  
STRUCTURE; SPECIFIC; RATIO; SILICON; MAGNETIC; IRON; OXIDE; TOTAL; AMOUNT

; SILICON; SPECIFIC; RATIO; IRON; TOTAL; AMOUNT; SILICON  
Derwent Class: E37; G08; P84  
International Patent Class (Main): G03G-009/083  
International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-009/087  
File Segment: CPI; EngPI  
Manual Codes (CPI/A-N): E31-P; E34-B01; E34-C02; E35; G06-F04; G06-G05  
Chemical Fragment Codes (M3):  
\*01\* A212 A313 A350 A424 A425 A426 A427 A428 A429 A430 A548 A940 B114  
B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781 M903  
M904 Q348 Q611 R043 0001-IOI01-K 0001-IOI01-U  
Generic Compound Numbers: 0001-IOI01-K; 0001-IOI01-U

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-282201

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/083

G 0 3 G 9/08

1 0 1

9/087

3 0 1

9/08

3 2 1

3 6 6

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号

特願平10-84802

(22) 出願日

平成10年(1998) 3 月31日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 高野 雅雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 大久保 信之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 小沼 努

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用磁性トナー及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高品質の画像を長期間にわたって提供し、定着性能及び耐オフセット性能を損なうことなく、供給がスムーズに行える静電荷像現像用磁性トナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂、ワックス及び磁性酸化鉄を有する静電荷像現像用磁性トナーにおいて、ワックスが、ワックスドメイン中に0.3乃至2.0 $\mu$ mのラメラ構造を有し、磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn、Zn、Ni、Cuなどからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 $B_{Si}$ 、10重量%までのものを $C_{Si}$ とし、磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 $A_{Si}$ としたとき、その比 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35乃至70%であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、ワックス及び磁性酸化鉄を少なくとも含有するトナー粒子を有する静電荷像現像用磁性トナーにおいて、

該ワックスが、トナー中において透過型電子顕微鏡により観察されるワックスドメイン中に0.3乃至2.0 $\mu$ mのラメラ構造を有し、

該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 $B_{Si}$ と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 $A_{Si}$ との比 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 $C_{Si}$ と該含有量 $A_{Si}$ との比 $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35乃至70%であることを特徴とする静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項2】 該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素の含有量 $B_{Metal}$ と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量 $A_{Metal}$ との比 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項3】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてMn元素を0.7乃至2.0重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn元素の含有量 $B_{Mn}$ と、該磁性酸化鉄中に存在する全Mn元素の含有量 $A_{Mn}$ との比 $(B_{Mn}/A_{Mn}) \times 100$ が50乃至90%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項4】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてZn元素を0.2乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するZn元素の含有量 $B_{Zn}$ と、該磁性酸化鉄中に存在する全Zn元素の含有量 $A_{Zn}$ との比 $(B_{Zn}/A_{Zn}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項5】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてCu元素を0.01乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するCu元素の含有量 $B_{Cu}$ と、該磁性酸化鉄中に存在する全Cu元素の含有量 $A_{Cu}$ との比 $(B_{Cu}/A_{Cu}) \times 100$ が70乃至100%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項6】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてN

i元素を0.1乃至0.6重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するNi元素の含有量 $B_{Ni}$ と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ni元素の含有量 $A_{Ni}$ との比 $(B_{Ni}/A_{Ni}) \times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項7】 該ワックスが1~15mg KOH/gの酸価を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項8】 該ワックスの示差走査熱量計(DSC)によって測定される融点に由来する吸熱ピークが、110~150℃の範囲に存在することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項9】 該ワックスはエチレン-プロピレン共重合体を含んでおり、そのエチレン-プロピレン共重合体はエチレン成分を3~20重量%含有していることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項10】 該ワックスはエチレン-プロピレン共重合体を含んでおり、そのエチレン-プロピレン共重合体はエチレン成分を3~10重量%含有していることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項11】 該ワックスがマレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、マレイン酸無水物の少なくとも1種以上から選択される酸モノマーにより変性されていることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項12】 該結着樹脂の重合体成分が、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラム)測定による分子量分布において、少なくとも分子量 $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域にメインピークを有し、且つ分子量 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ の領域にサブピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項13】 該結着樹脂の重合体成分が、0.5~50mg KOH/gの酸価を有することを特徴とする請求項12に記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項14】 該結着樹脂の重合体成分が、GPC測定による分子量分布において分子量 $5 \times 10^4$ 未満の領域の低分子量重合体の酸価( $A_{VL}$ )とGPC測定による分子量分布において分子量 $5 \times 10^4$ 以上の領域の高分子量重合体の酸価( $A_{VH}$ )とが下記条件

$$A_{VL} > A_{VH}$$

を満足していることを特徴とする請求項12又は13に記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項15】 該結着樹脂の重合体の酸成分が、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、マレイン酸無水物

の少なくとも1種以上から選択される酸モノマーにより変性されていることを特徴とする請求項12乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項16】 該重合体成分の低分子量重合体の酸価( $A_{VL}$ )が10~35mg KOH/gであり、高分子量重合体の酸価( $A_{VH}$ )が0.5~11mg KOH/gであり、かつその差の関係が、 $3 \leq (A_{VL} - A_{VH}) \leq 27$

であることを特徴とする請求項12乃至15のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項17】 該ワックスの酸価( $A_{VMAX}$ )が低分子量重合体成分の酸価に対し、下記条件を満足することを特徴とする請求項12乃至16のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

$$0.5 \times A_{VL} > A_{VMAX} > 0.05 \times A_{VL}$$

【請求項18】 該トナーが、原料混合物を混練手段により熔融混練を行って混練物を生成する熔融混練工程を含む製造方法により製造されたトナーであり、該混練手段が押出混練機であって、バドル中に2ヶ以上のニーディング部を有し、全ニーディング部の長さの総計 $L_n$ とバドルの全長 $L$ との割合( $L_n/L$ )が15~35%である製造方法により製造されたことを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項19】 バドル後半部分に存在するニーディング部の長さ $L_e$ のバドル全長 $L$ に対する割合( $L_e/L$ )が5~10%である製造方法により製造されたことを特徴とする請求項18に記載の静電荷像現像用磁性トナー。

【請求項20】 画像形成装置本体に対し脱着可能に装置されるプロセスカートリッジにおいて、該プロセスカートリッジは、静電荷像を保持するための潜像保持体；該潜像保持体に接触し、外部より電圧を印加することにより該潜像保持体を帯電するための帯電部材；及び該潜像保持体に保持されている静電荷像を現像してトナー画像を形成するためのトナーを保有している現像装置を有しており、該現像装置は、該トナーを収納するトナー収納部と、該トナー収納部に収納されている該トナーを攪拌・供給するために往復移動可能な攪拌手段を有し、該トナーが、結着樹脂、ワックス及び磁性酸化鉄を少なくとも含有するトナー粒子を有しており、該ワックスが、トナー中において透過型電子顕微鏡により観察されるワックスドメイン中に0.3乃至2.0 $\mu$ mのラメラ構造を有し、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 $B_{Si}$ と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 $A_{Si}$ との比( $B_{Si}/A_{Si}$ ) $\times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 $C_{Si}$ と該含有量 $A_{Si}$ との比( $C_{Si}/A_{Si}$ ) $\times 100$ が35乃至70%であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項21】 該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素の含有量 $B_{Metal}$ と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量 $A_{Metal}$ との比( $B_{Metal}/A_{Metal}$ ) $\times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項20に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項22】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてMn元素を0.7乃至2.0重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn元素の含有量 $B_{Mn}$ と、該磁性酸化鉄中に存在する全Mn元素の含有量 $A_{Mn}$ との比( $B_{Mn}/A_{Mn}$ ) $\times 100$ が50乃至90%であることを特徴とする請求項20又は21に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項23】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてZn元素を0.2乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するZn元素の含有量 $B_{Zn}$ と、該磁性酸化鉄中に存在する全Zn元素の含有量 $A_{Zn}$ との比( $B_{Zn}/A_{Zn}$ ) $\times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項20又は21に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項24】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてCu元素を0.01乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するCu元素の含有量 $B_{Cu}$ と、該磁性酸化鉄中に存在する全Cu元素の含有量 $A_{Cu}$ との比( $B_{Cu}/A_{Cu}$ ) $\times 100$ が70乃至100%であることを特徴とする請求項20又は21に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項25】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてNi元素を0.1乃至0.6重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するNi元素の含有量 $B_{Ni}$ と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ni元素の含有量 $A_{Ni}$ との比( $B_{Ni}/A_{Ni}$ ) $\times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項20又は21に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項26】 該ワックスが1~15mg KOH/gの酸価を有することを特徴とする請求項20乃至25のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項27】 該ワックスの示差走査熱量計(DSC)によって測定される融点に由来する吸熱ピークが、110~150 $^{\circ}$ Cの範囲に存在することを特徴とする請

請求項20乃至26のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項28】 該ワックスはエチレン-プロピレン共重合体を含んでおり、そのエチレン-プロピレン共重合体はエチレン成分を3〜20重量%含有していることを特徴とする請求項20乃至27のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項29】 該ワックスはエチレン-プロピレン共重合体を含んでおり、そのエチレン-プロピレン共重合体はエチレン成分を3〜10重量%含有していることを特徴とする請求項20乃至27のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項30】 該ワックスがマレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、マレイン酸無水物の少なくとも1種以上から選択される酸モノマーにより変性されていることを特徴とする請求項20乃至29のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項31】 該結着樹脂の重合体成分が、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラム）測定による分子量分布において、少なくとも分子量 $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域にメインピークを有し、且つ分子量 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ の領域にサブピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項20乃至30のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項32】 該結着樹脂の重合体成分が、 $0.5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有することを特徴とする請求項31に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項33】 該結着樹脂の重合体成分が、GPC測定による分子量分布において分子量 $5 \times 10^4$ 未満の領域の低分子量重合体の酸価（ $A_{VL}$ ）とGPC測定による分子量分布において分子量 $5 \times 10^4$ 以上の領域の高分子量重合体の酸価（ $A_{VH}$ ）とが下記条件

$A_{VL} > A_{VH}$   
を満足していることを特徴とする請求項31又は32に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項34】 該結着樹脂の重合体の酸成分が、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、マレイン酸無水物の少なくとも1種以上から選択される酸モノマーにより変性されていることを特徴とする請求項31乃至33のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項35】 該重合体成分の低分子量重合体の酸価（ $A_{VL}$ ）が $10 \sim 35 \text{ mg KOH/g}$ であり、高分子量重合体の酸価（ $A_{VH}$ ）が $0.5 \sim 11 \text{ mg KOH/g}$ であり、かつその差の関係が、 $3 \leq (A_{VL} - A_{VH}) \leq 27$

であることを特徴とする請求項31乃至34のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項36】 該ワックスの酸価（ $A_{VMAX}$ ）が低分子量重合体成分の酸価に対し、下記条件を満足することを

特徴とする請求項31乃至35のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

$$0.5 \times A_{VL} > A_{VMAX} > 0.05 \times A_{VL}$$

【請求項37】 該トナーが、原料混合物を混練手段により熔融混練を行って混練物を生成する熔融混練工程を含む製造方法により製造されたトナーであり、該混練手段が押出混練機であって、パドル中に2ヶ以上のニーディング部を有し、全ニーディング部の長さの総計 $L_n$ とパドルの全長 $L$ との割合（ $L_n/L$ ）が15〜35%である製造方法により製造されたことを特徴とする請求項20乃至36のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項38】 パドル後半部分に存在するニーディング部の長さ $L_e$ のパドル全長 $L$ に対する割合（ $L_e/L$ ）が5〜10%である製造方法により製造されたことを特徴とする請求項37に記載のプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法などにおいて用いられる静電荷像現像用磁性トナー及びプロセスカートリッジに関し、形成された顕画像を記録材に加熱定着させる定着方式に供される静電荷像現像用磁性トナー及びプロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報（対応米国特許第3,666,363号明細書）及び特公昭43-24748号公報（対応米国特許第4,071,361号明細書）等に記載されている如く、多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、トナー画像を形成して可視像とし、必要に応じて、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧の如き定着手段により定着し、複写物またはプリントを得るものである。

【0003】静電潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び米国特許第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラウド法、ファープラシ現像法、液体現像法の如き多数の現像方法が知られている。これらの現像方法において、特にトナー及びキャリアーを主体とする二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法などが実用化されている。これらの現像方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアーの劣化、

トナーとキャリアーの混合比の変動という二成分系現像剤にまつわる問題点を有する。

【0004】かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分系現像剤を用いる現像方法が各種提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる一成分系現像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0005】米国特許第3,909,258号明細書には、電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する現像方法が提案されている。これは、内部に磁性を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電潜像を有する静電潜像保持体に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、静電潜像保持体表面とスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブより磁性トナー粒子に電荷が導かれ、静電潜像の画像部と磁性トナーとの間のクーロン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は、従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、トナー画像を有する静電潜像保持体から普通紙の如き最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【0006】静電的に転写することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度がおそく、現像画像の濃度が十分に得られ難いという問題点を有している。

【0007】高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリーブの如き摩擦部材との摩擦により磁性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦電荷を有する磁性トナーで静電潜像を現像する方法が知られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易く、また帯電した磁性トナー粒子はスリーブとの間のクーロン力が強まりスリーブ上で凝集し易いという問題点を有している。

【0008】特開昭55-18656号公報（対応米国特許第4,395,476号及び第4,473,627号明細書）において、上述の問題点を除去したジャンピング現像方法が提案されている。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでスリーブ上の磁性トナー層を静電荷像に近接させて現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することによりスリーブと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にしたこと、及び磁力によって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを相対的に移動させることにより磁性トナー粒子相互の凝集を解くと共にスリーブと十分に摩擦せしめていることによって優れた画像が得られるものである。

【0009】上記の現像方法に用いる磁性トナー中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、該磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電性に影響する。結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性の如き磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。

【0010】より詳細に言えば、従来の磁性体を含む磁性トナーを用いたジャンピング現像方法においては、長期間の繰り返しの現像工程（例えば複写）を続けると、磁性トナーを含む一成分系現像剤の流動性が低下し、十分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となりやすく、低温低湿環境下において、カブリ現象が発生しやすく、画質上の問題点となりやすい。磁性トナー粒子を構成している結着樹脂と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返しの現像工程により、磁性トナー粒子表面から磁性体が脱離し、トナー画像の濃度低下の如き悪影響を与える傾向がある。

【0011】磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一である場合には、磁性体を多く含む粒径の小さな磁性トナー粒子がスリーブ上に蓄積し、画像濃度低下及びスリーブゴーストと呼ばれる濃淡のムラの発生が見られる場合もある。

【0012】従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関し、特開昭62-279352号公報（対応米国特許第4,820,603号明細書）、特開昭62-278131号公報（対応米国特許第4,975,214号明細書）においては、ケイ素元素を含む磁性酸化鉄粒子を含む磁性トナーが提案されている。

【0013】かかる磁性酸化鉄粒子は、積極的にケイ素元素を磁性酸化鉄粒子の内部に存在させているが、該磁性酸化鉄粒子を含む磁性トナーにおいては、磁性トナーの流動性について、さらに改良すべき点を有している。

【0014】特公平3-9045号公報（対応欧州特許出願公開公報EP-A187434）においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する提案がされている。この方法で得られた磁性酸化鉄粒子は、粒径の制御のためにケイ酸塩を使用するため、磁性酸化鉄粒子内部にケイ素元素が多く分布し、磁性酸化鉄粒子表面におけるケイ素元素の存在量が少なく、磁性トナーの流動性の改良が不十分となりやすい。

【0015】特開昭61-34070号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が提案されている。この方法による四三酸化鉄粒子は、表面近傍にSi元素を有するものの、Si元素が四三酸化鉄粒子表面近傍に層を成して存在し、表面が摩擦のごとき機械的衝撃に対して弱いという問題点を有している。

【0016】特開平5-72801号公報（対応欧州特許出願公開公報EP-A533069）においては、磁

性酸化鉄粒子中にケイ素元素を0.4～4重量%含有し、かつ、磁性体粒子表面近傍に、全ケイ素元素含有率の44～84%が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーが提案されている。

【0017】しかしながら、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーにおいて、そのトナー流動性及び結着樹脂と該磁性酸化鉄粒子との密着性は、改良されたものの、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子においては最表面にケイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化鉄粒子表面に細孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が高くなりやすく、酸性磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーは、高温環境下に長期に放置した後では、摩擦帯電特性が低下する傾向にあった。

【0018】特開平4-362954号公報(対応欧州特許出願公開公報EPA468525)には、ケイ素元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0019】特開平5-213620号公報には、ケイ素成分を含有し、かつ表面にケイ素成分が露出している磁性酸化鉄粒子が開示されているが、上述と同様環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0020】特開平7-239571号公報には、磁性酸化鉄粒子内にケイ素成分を含有し、さらに最表面でのFe/Si比を調節することが記載されている。これにより高温環境下での摩擦帯電性が改良されているが、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子は、嵩密度が高くなりやすく、トナー化した際も、現像器内で、より締まりやすくなる。これらのトナーは、トナーの自重及び攪拌装置により圧迫を受け現像器内でトナーがバックリングを起こし易くなり、それによりスリーブへのトナーの配給不足が発生し、画像が帯状に抜けるフェーディング現象が発生し易くなる。

【0021】特開平9-59024号公報及び9-59025号公報は、Si換算でFeに対して1.7～4.5原子%のケイ素を含み、鉄以外の金属元素として、Mn、Zn、Ni、Cu、Al、Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素をFeに対して0～10原子%含むマグネタイト粒子に関して記載している。これにより磁気特性が改善され、帯電性を改良することはできるが、単に上記金属を添加しただけではトナーの流動性能を十分に改善するには至っておらず、更に改良すべき点を有している。

【0022】近年、電子写真法を用いた機器は、従来の複写機以外にも、コンピューターの出力用のプリンター、ファクシミリなどにも使われ始めた。例えば、プリンター装置はLBPプリンターまたはLEDプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向として、従来240、300dpiであったものが400、600、800、さらには1200、2400dpiとより高解像度になってきている。従って、現像方式もこれに

伴って、より高精細が要求されてきている。コンピューターの高性能化に伴い、出力される画像はますます高精細で高画質なものが要求されており、さらに、パーソナルコンピューターの普及により、より簡単にメンテナンスを行うことができると同時に、より高い信頼性が厳しく追求されてきており、それに伴いプリンターに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、より優れた機械が成り立たなくなってきた。例えば、デジタルプリンター及び高細密画像のコピーにおいてトナーに要求される性能のうち最も重要なものに、定着性能がある。定着工程に関しては、種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。この加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。

【0023】従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムや弗素系樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するために装置が必要なため、定着装置が複雑になる等の問題点を有している。

【0024】そこでシリコンオイルの供給装置などを用いなくて、かわりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどの離型剤を添加する方法が提案されている。十分な効果を出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルミングやキャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染し、画像が劣化し実用上問題となる。そこで画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー中に添加し、若干の離型性オイルの供給もしくはオフセットしたトナーを、巻きとり式の例えばウェブの如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている。

【0025】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとこれらの補助的な装置すら除去することが好ましい。

【0026】トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-



52574号公報等の技術が開示されている。

【0027】これらのワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上のために用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、現像性が悪化したりしていた。

【0028】また、低温領域から高温領域にかけて、よりワックス添加の効果を発揮させるために2種類以上のワックスを含有するトナーとして、例えば特公昭52-3305号公報、特開昭58-215659号公報、特開昭62-100775号公報、特開平4-124676号公報、特開平4-299357号公報、特開平4-362953号公報、特開平5-197192号公報等の技術が開示されている。

【0029】しかし、これらのトナーにおいても、すべての性能を満足しうるものではなく、何らかの問題点を生じていた。例えば、耐高温オフセット性や現像性は優れているが低温定着性が今一步であったり、耐低温オフセット性や低温定着性には優れているが、耐ブロッキング性にやや劣り、現像性が低下するなどの弊害があったり、低温時と高温時の耐オフセット性が両立できなかったり、遊離ワックス成分によるトナーコート不均一のためにブロッカが発生し、画像欠陥を生じたり、画像上にカブリが生じたりしていた。

【0030】これらのトナーに含有されているワックス類は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークに関して、単に幅広い又は偏った温度範囲にワックス成分が存在していたため、前記の性能を満足させるには足りないものであったり、あるいは劣化させる成分や効果の少ない成分を多く含んでいた。

【0031】また、特開平8-278657号公報、特開平8-334919号公報、特開平8-334920号公報などには、低温定着性及び耐オフセット性に優れるトナーを得るために、2種類のワックス成分をトナーに含むことが提案されている。また、特開平7-281478号公報には、定着下限温度を下げ、ホットオフセット温度を高くするために、ポリプロピレン系樹脂と、酸変性したポリエチレン系樹脂をトナー用の離型剤として使用することが提案されている。

【0032】しかしながら、これらの離型剤を使ったトナーでは確かに低温定着性と耐高温オフセット性の幅は拡大するものの、高度に耐久することによるトナーの劣化現象が生じ、長期間に渡って安定的に使用するには全く不十分であり、さらなるトナーの改良が望まれていた。

【0033】また、プリンター、ファクシミリ等はパーソナルコンピュータの普及により、メンテナンス性や小型化の要求が強くなってきており、それに伴いプリンター、ファクシミリ、またパーソナル複写機等の画像形成装置本体に対し、現像装置、静電荷像を保持するため

の潜像保持体(感光体ドラム)、クリーナー、帯電部材等を一体化させたプロセスカートリッジを用いる方法が主流になってきている。

【0034】さらに近年においては画像形成装置本体の更なる小型化が要求され、それに伴い、プロセスカートリッジ、現像装置の小型化も要求され、現像装置の一部であるトナー収納部を変則的な形状にする必要がでてきた。

【0035】従来のトナー収納部は、その内部にトナーを攪拌・供給するために回転可能なトナー攪拌部材を設けている。そのため、トナー収納部の形状は略円筒形状に限定されてしまい、偏平状にしたり、角型にしたりといった設計上の自由が制限されていた。

【0036】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用磁性トナー及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0037】すなわち、本発明の目的は、いかなる環境においても高品質の画像を長期間にわたって提供し、定着性能及び耐オフセット性能を損なうことなく、また、トナー収納部が変則的な形状であっても、トナーの供給がスムーズに行える静電荷像現像用磁性トナー及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0038】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂、ワックス及び磁性酸化鉄を少なくとも含有するトナー粒子を有する静電荷像現像用磁性トナーにおいて、該ワックスが、トナー中において透過型電子顕微鏡により観察されるワックスドメイン中に0.3乃至2.0 $\mu\text{m}$ のラメラ構造を有し、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 $B_{Si}$ と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 $A_{Si}$ との比( $B_{Si}/A_{Si}$ ) $\times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 $C_{Si}$ と該含有量 $A_{Si}$ との比( $C_{Si}/A_{Si}$ ) $\times 100$ が35乃至70%であることを特徴とする静電荷像現像用磁性トナーに関する。

【0039】さらに、本発明は、画像形成装置本体に対し脱着可能に装置されるプロセスカートリッジにおいて、該プロセスカートリッジは、静電荷像を保持するための潜像保持体；該潜像保持体に接触し、外部より電圧を印加することにより該潜像保持体を帯電するための帯電部材；及び該潜像保持体に保持されている静電荷像を現像してトナー画像を形成するためのトナーを保有している現像装置を有しており、該現像装置は、該トナーを

収納するトナー収納部と、該トナー収納部に収納されている該トナーを攪拌・供給するために往復移動可能な攪拌手段を有し、該トナーが、上記構成の静電荷像現像用磁性トナーであるプロセスカートリッジに関する。

【0040】

【発明の実施の形態】本発明においては、以下に説明する特徴をトナーに持たせることにより、高温高湿下においても適当な流動性能を維持し、定着・耐オフセットの幅広い範囲を確保することができ、高度な耐久によっても、長期間に渡って安定的に高品質の画像を提供できるという著しい改良効果を得ることができた。

【0041】すなわち、ワックスが一定の大きさのラメラ構造をもつことにより、ワックスドメイン相が高剛性と高衝撃性を併せ持つことができるようになったため、高度に耐久を行った後にも、トナーに劣化を生じることがなく、好ましい高品質の画像を長期間に渡って得ることが可能となった。また、高弾性を持つために高温での耐オフセット性能も向上することが可能となった。また、特定の大きさの分散相粒径をもつために、良好に樹脂バインダーを可塑化させることが可能となり、良好な定着特性を持つことも可能となった。

【0042】「ラメラ構造」とは、結晶性高分子の分子鎖の折り畳みによる結晶化で生じた層状構造のことであり、エネルギー的に安定な結晶構造の高次構造である。

【0043】本発明の特徴としては、ワックスがトナー中において透過型電子顕微鏡により観察される分散相内で0.3～2.0μmの層厚をもつラメラ構造を有していることであり、この具体例を図1に示した。

【0044】すなわち、トナー中においてワックスはある程度の分散粒径を持って分布しており、そのワックス相において観察されるワックスの結晶構造が幾層にもわたる層状構造（ラメラ構造）を形成している様子が観察されている。

【0045】トナー中におけるワックスの分散相の観察は透過型電子顕微鏡（TEM）によるトナー断面層観察により行う。

透過型電子顕微鏡（TEM）：日立製作所製H-7100FA型

条件：加速電圧 100kV

試料調製：四酸化ルテニウム染色超薄切片法

【0053】さらに、本発明においては、磁性トナーに用いる磁性酸化鉄がケイ素元素を鉄元素を基準にして、0.2乃至0.8重量%含有しており、鉄以外の金属元素として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素（他金属系元素）を、鉄元素を基準として0.2乃至4.0重量%含有していることを特徴の一つとする。

【0054】磁性酸化鉄に、これらの他種金属元素をケイ素元素と共に用いて、磁性酸化鉄表面近傍においてのケイ素化合物の析出をある程度に抑え、それを他種金属

【0046】以下に具体的方法を示す。

【0047】すなわち、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四酸化ルテニウム、必要によっては四酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過型電子顕微鏡（TEM）を用いトナー粒子断面層の状態を測定する。

【0048】本発明においては、上記のように染色されたトナー粒子断面層を透過型電子顕微鏡拡大写真（拡大倍率20万倍）で観察してワックスドメインを50個サンプリングし、サンプリングされたワックスドメインの60個数%以上（好ましくは80個数%以上）にラメラ構造が確認でき、その確認されたラメラ構造の全てについて、ラメラ構造の最大層厚部分の厚みを測定し、測定されたラメラ構造の最大層厚部分の厚みの平均値をラメラ構造の層厚と定義する。

【0049】なお、サンプリングされたワックスドメインの60個数%以上にラメラ構造が確認できない場合には、トナー粒子断面層のワックスドメイン中にラメラ構造が形成されていないものとし、このようなトナー粒子は本発明からは除外されるものである。

【0050】本発明においてはワックスは、トナー粒子中のワックスドメイン中に0.3～2.0μmの層厚のラメラ構造が形成されていることを特徴とする。0.3μm未満ならば、ラメラ構造の効果が、すなわち高剛性、高衝撃性、さらに高弾性を持たなくなり、トナーの性能として発揮されない。また、2.0μmを超えるならば、ワックスの分散粒径として大きくなりすぎてしまい、チャージアップ等の帯電性能上の問題を引き起こす。さらにはワックスのフィルミングなど弊害を引き起こす原因ともなる。

【0051】本発明においては以下の装置・方法を用いて観察を行った。

【0052】

により補うことにより、磁性酸化鉄の流動性改善効果を損なうことなく、吸湿性を抑えることができる。

【0055】本発明において、磁性酸化鉄は、ケイ素元素を鉄元素を基準として、0.2乃至0.8重量%、好ましくは0.3乃至0.7重量%含有していることが良い。

【0056】ケイ素元素の含有率が0.2重量%未満の場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。ケイ素元素の含有率が0.8重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度環境下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化が

生じてしまい、更に磁性トナーの耐久性及びトナー結着樹脂中の磁性酸化鉄の分散性も低下する。

【0057】他種金属元素の含有率が0.2重量%未満の場合には、トナーの流動性改良効果が少ない。他種金属元素の含有率が4.0重量%より多い場合には、磁性酸化鉄粒子が磁性トナーの帯電特性に悪影響を与え易い。

【0058】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 $A_{Si}$ と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 $B_{Si}$ との比 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45乃至85%、好ましくは50乃至80%であり、鉄元素溶解率が10%までに存在するケイ素元素の含有量 $C_{Si}$ と全ケイ素元素の含有量 $A_{Si}$ との比 $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35乃至70%、好ましくは40乃至65%であることが良い。

【0059】 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45%より小さい場合、又は $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35%より小さい場合には、ケイ素が磁性体内部に多量に存在し、磁性酸化鉄の製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が85%より大きい場合、または $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が70%より大きい場合には、磁性酸化鉄の表層部にケイ素元素が多く存在し機械的衝撃に対してもろくなり、磁性トナーに用いた場合弊害が発生し易い。

【0060】本発明において、磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素の含有量 $B_{Metal}$ と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量 $A_{Metal}$ との比 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40乃至100%であることが良い。 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40%未満では、他種金属が表面近傍で有効に作用し難く、製造工程においても悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。

【0061】本発明において、磁性酸化鉄が他種金属元素としてMn元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のMn元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは0.7乃至2.0重量%、より好ましくは0.8乃至1.8重量%であることが好ましい。

【0062】Mn元素の含有量が0.7重量%より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Mn元素の含有量が2.0重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度環境下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。

【0063】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Mn元素の含有量 $A_{Mn}$ と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解

率が20重量%までに存在するMn元素の含有量 $B_{Mn}$ との比 $B_{Mn}/A_{Mn} \times 100$ が好ましくは50乃至90%、より好ましくは60乃至85%であることが良い。 $B_{Mn}/A_{Mn} \times 100$ が50%より小さく、Mn元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。 $B_{Mn}/A_{Mn} \times 100$ が90%を超える場合には、磁性酸化鉄の表層部にMn元素が多量に存在し機械的衝撃に対してもろくなり、また帯電特性に悪影響を与え易い。

【0064】本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてZn元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のZn元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは0.2乃至0.8重量%、より好ましくは0.3乃至0.7重量%であることが良い。

【0065】Zn元素の含有量が0.2重量%より少ない場合には、磁性トナーへの流動性改善効果が弱い。Zn元素の含有量が0.8重量%より多い場合には、環境特性及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナー結着樹脂中の磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。

【0066】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Zn元素の含有量 $A_{Zn}$ と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するZn元素の含有量 $B_{Zn}$ との比 $B_{Zn}/A_{Zn} \times 100$ が、好ましくは50乃至90%、より好ましくは55乃至90%であることが良い。 $B_{Zn}/A_{Zn} \times 100$ が50%より小さく、Zn元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、同様に製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。 $B_{Zn}/A_{Zn} \times 100$ が90%を超える場合には、磁性酸化鉄の表層部にZn元素が多く存在し機械的衝撃に対してもろくなり、磁性トナーに用いた場合、弊害が発生し易い。

【0067】本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてCu元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のCu元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは0.01乃至0.8重量%、より好ましくは0.05乃至0.7重量%であることが良い。

【0068】Cu元素の含有量が0.01重量%より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Cu元素の含有率が0.8重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。

【0069】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Cu元素の含有量 $A_{Cu}$ と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するCu元素の含有量 $B_{Cu}$ との比 $B_{Cu}/A_{Cu} \times 100$ が、好ましくは70乃至100%、より好ましくは80乃至100%であることが良

い。

【0070】 $B_{Cu}/A_{Cu} \times 100$ が70%より小さく、Cu元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。

【0071】本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてNi元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のNi元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは0.1乃至0.6重量%、より好ましくは0.2乃至0.6重量%であることが良い。

【0072】Ni元素の含有量が0.1重量%より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Ni元素の含有量が0.6重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度環境下における長期放置及び長期耐久において、帯電特性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性にも劣化を生じる。

【0073】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Ni元素の含有量 $A_{Ni}$ と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20%までに存在するNi元素の含有量 $B_{Ni}$ との比 $B_{Ni}/A_{Ni} \times 100$ が、好ましくは40乃至100%、より好ましくは50乃至100%であることが良い。

【0074】 $B_{Ni}/A_{Ni} \times 100$ が40%より小さく、Ni元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。

【0075】本発明において、磁性酸化鉄は、後述する測定方法に基づく球形度が、好ましくは0.8乃至1.0、より好ましくは0.82乃至1.0であることが好ましい。球形度が0.8より小さい場合には、磁性酸化鉄粒子が面と面で接触する形となり、粒径0.1乃至1.0 $\mu$ m付近の小さな磁性酸化鉄粒子では、機械的せん断力をもってしても容易に粒子同士を引き離すことができず、そのため、磁性トナー中への磁性酸化鉄の分散が十分に行えない場合がある。

【0076】次に、本発明に使用される磁性酸化鉄の構成及び製造法について説明する。

【0077】本発明に使用される磁性酸化鉄におけるケイ素元素及び他種金属元素は、基本的に該磁性酸化鉄の内部及び表面部双方に存在するものである。

【0078】本発明の実施例に示す磁性酸化鉄を酸による溶解法により内部金属元素分布を調べたところ、磁性酸化鉄の中心部からケイ素元素及び他種金属元素は存在し、表面部に向かって含有量が傾斜的に増加していることが明らかとなった。

【0079】本発明に係るケイ素元素を有する磁性酸化鉄は、例えば下記方法で製造される。

【0080】第一鉄塩水溶液に所定量のMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgから

選ばれる1種以上の金属塩及びケイ酸塩を添加した後、鉄成分に対して当量または当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上（好ましくはpH8乃至10）に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70℃以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応をおこない、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。

【0081】次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを6乃至10に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応をすすめ種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応がすすむにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のpHを調整することにより、磁性酸化鉄粒子の表層および表面に他の金属化合物を所定量偏在させることが好ましい。

【0082】添加に用いるケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム及びケイ酸カリウムが例示される。添加に用いる鉄以外の金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物が使用できる。

【0083】第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に塩化鉄等可能である。

【0084】水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法は一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から鉄濃度0.5乃至2mol/リットルが用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

【0085】上述の製造方法により、透過電顕写真による観察で、ケイ素元素及び他種金属元素を有する磁性酸化鉄粒子が、主に板状面を有さない曲面で形成された球形状粒子から構成され、八面体粒子を殆ど含まない磁性酸化鉄を生成し、その磁性酸化鉄をトナーに使用することが好ましい。

【0086】本発明において、磁性酸化鉄粒子は、後述する測定方法に基づく嵩密度が好ましくは0.4乃至0.8g/m<sup>3</sup>、より好ましくは0.5乃至0.7g/m<sup>3</sup>を満足することが好ましい傾向である。嵩密度が0.4g/m<sup>3</sup>未満の場合、トナー製造時におけるトナーの他の構成材料との物理的混合性に悪影響を及ぼし、トナー中の磁性酸化鉄の分散性が劣化する傾向にある。さらに嵩密度が0.8g/m<sup>3</sup>を超える場合、磁性トナーとした際に現像器内で締まりやすくなる傾向にあり、フェーディングが発生する場合がある。

【0087】本発明において、磁性酸化鉄は、後述する測定方法に基づく、個数平均粒径が、0.05乃至1.

0.0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.10乃至0.40  $\mu\text{m}$ であることが、磁性トナーの結着樹脂中での分散性及び帯電の均一性の点で好ましい。磁性酸化鉄の個数平均粒径が1.00  $\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子の個数が減るために、結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散に偏りが生じ易く、帯電の均一性が損なわれる。磁性酸化鉄の個数平均粒径が0.05  $\mu\text{m}$ よりも小さい場合には、磁性酸化鉄粒子間の付着力が強まり、結着樹脂中への分散性が悪化する。

【0088】本発明における磁性酸化鉄の各種物性データの測定法を以下に詳述する。

#### 【0089】(1) 金属元素量

本発明において、磁性酸化鉄中の鉄以外の金属元素の含有量（鉄元素を基準とする）および鉄元素の溶解率及び鉄元素溶解率に対する鉄以外の金属元素の含有量は、次のような方法によって求めることができる。例えば、5リットルのビーカーに約3リットルの脱イオン水を入れ45乃至50℃になるようにウォーターバスで加温す

る。約400mlの脱イオン水でスラリーとした磁性酸化鉄約25gを約300mlの脱イオン水で水洗いしながら、該脱イオン水とともに5リットルビーカー中に加える。

【0090】次いで、温度を約50℃、攪拌スピードを約200rpmに保ちながら、特級塩酸または塩酸とフッ化水素酸との混酸を加え、溶解を開始する。このとき、塩酸水溶液は約3規定となっている。溶解開始から、すべて溶解して透明になるまでの間に数回約20mlサンプリングし、0.1  $\mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過し、ろ液を採取する。ろ液をプラズマ発光分光（ICP）によって、鉄元素及び鉄元素以外の金属元素の定量を行う。

【0091】次式によって、各サンプルごとの鉄元素溶解率が計算される。

【0092】

【数1】

$$\text{鉄元素溶解率(\%)} = \frac{\text{サンプル中の鉄元素濃度(ml/g)}}{\text{完全に溶解した時の鉄元素濃度(ml/g)}} \times 100$$

各サンプルごとの鉄元素以外の金属元素の含有量は次式によって計算される。

【0093】

【数2】

$$\text{鉄元素以外の金属元素含有率(\%)} = \frac{\text{鉄元素以外の金属元素濃度(ml/g)}}{\text{鉄元素濃度(ml/g)}} \times 100$$

磁性酸化鉄の鉄元素以外の金属元素の全含有量Aは、全て溶解した後の磁性酸化鉄の単位重量当たりの金属元素濃度（mg/リットル）に相当する。

【0094】磁性酸化鉄の鉄元素以外の金属元素の含有量B及びCは、磁性酸化鉄の溶解率が20%或いは10%の場合に、検出される磁性酸化鉄の単位重量当たりの鉄元素以外の金属元素濃度（mg/リットル）に相当する。

#### 【0095】(2) 磁性酸化鉄の嵩密度

本発明における磁性酸化鉄粒子の嵩密度は、JIS-K-5101の顔料試験法に準じて測定した。

#### 【0096】(3) 磁性酸化鉄の球形度

本発明における磁性酸化鉄の球形度の算出は次のように行う。

【0097】

【数3】

$$\text{球形度}\Psi = \frac{\text{磁性酸化鉄粒子の最小長}(\mu\text{m})}{\text{磁性酸化鉄粒子の最大長}(\mu\text{m})}$$

球形度（ $\Psi$ ）は、電子顕微鏡（日立製作所/H-700H）でコロジオン膜銅メッシュに処理した磁性酸化鉄の試料を用いて、加電圧100kVにて、10000倍で撮影し、焼き付け倍率3倍として、最終倍率30000倍とする。これによって形状の観察を行い、ランダムに100個の磁性酸化鉄粒子検体を選び出し、最大長及び最小長を測定し、次いで計算値を平均したものとする。

#### 【0098】(4) 磁性酸化鉄の個数平均粒径

透過電子顕微鏡写真（倍率30000倍）より写真上の粒子を無作為に100個選び、その粒子径を計測し、その平均値をもって、個数平均粒径とした。

【0099】本発明の静電荷像現像用磁性トナーに用いられるワックスは、1~15mg KOH/gの酸価を有することが好ましい。

【0100】一定の酸価を持つことにより、樹脂成分への分散性を制御することが可能になると同時に、ワックス相の高次構造の制御を可能とすることができた。

【0101】酸価が1mg KOH/g未満ならば、酸の効果が十分に発揮されない。また、酸価が15mg KOH/gを超える場合には、環境温度の影響を受けやすく、安定した帯電性能を得ることが難しくなり、好ましくない。

【0102】該ワックスのDSCによって測定される融点に由来する吸熱ピークは、110~150℃の範囲内に存在することが低温定着の観点から好ましい。

【0103】110℃未満ならば、保存性を損ない、耐オフセット性が悪化してしまう可能性があり好ましくなく、150℃を超えると、定着性能に悪影響を与える恐れがある。

【0104】本発明においてワックスの融点に由来する吸熱ピーク温度の測定は示差熱分析測定装置（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用い、下記の条件にて測定した。

【0105】

試料 : 5~20mg、好ましくは10mg

測定法 : 試料をアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用いる。

#### 【0106】

温度曲線：昇温Ⅰ (20℃→180℃、昇温速度10℃/min.)

降温Ⅰ (180℃→10℃、降温速度10℃/min.)

昇温Ⅱ (10℃→180℃、昇温速度10℃/min.)

昇温Ⅱで測定される吸熱ピーク温度を測定値とする。

【0107】本発明で使用されるワックスとしては、プロピレンの単独重合体、エチレンの単独重合体、プロピレンと他のオレフィン（特にエチレンが好ましい）の共重合体などが挙げられる。

【0108】該ワックスはエチレン-プロピレン共重合体を含むことが定着性・耐オフセット性の範囲を広範囲に保つという観点から好ましい。特にそのエチレン-プロピレン共重合体成分を3~20重量%含むことが好ましく、更に好ましくは3~10重量%含む。

【0109】エチレン成分含有量が3重量%以上であることにより、ワックスの結晶性を制御し、トナー中でのワックス成分の分散性が向上し、結着樹脂に対してワックスが可塑剤として働くことによりトナーの軟化点を下げることができる。また、エチレン成分が20重量%を超えるとワックスのタック（粘性）が出ることにより、むしろ、定着特性に悪影響を与えることがあり、好ましくない場合がある。

【0110】また、未変性のポリプロピレン系ワックスと酸変性したポリプロピレン系ワックスを混合して用いても良い。

【0111】ポリプロピレン系ワックスの変性に使用する酸モノマーとしては、カルボキシル基、カルボン酸無水基、カルボン酸塩基のうち少なくとも1種以上を含有するものが最も好ましい。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸及びその $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体または無水マレイン酸等があり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、変性反応させることにより所望の酸価を有するポリプロピレン系ワックスを得る。

【0112】該ポリプロピレン系ワックスは、後述する樹脂重合体成分中に好ましく含まれる構成モノマーとの関係から、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、マレイン酸無水物の少なくとも1種以上から選択される酸モノマーにより、変性されたポリプロピレン系ワックスであることが好ましい。

【0113】ここで用いられるワックスの製造方法としては、エチレン、プロピレン等のオレフィンを高圧下でラジカル重合する方法、低圧下でチグラ-触媒で重合する方法や、これらの方法により得られた高分子量ポリオレフィン系樹脂を熱分解する方法、一酸化炭素・水素か

らなる合成ガスからフィッシャー・トロアシュ法により得る方法などがあり、いずれの方法により得られたものも使用することが可能である。

【0114】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- $p$ -クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン- $p$ -クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0115】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテ

ル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは組合せて用いられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【0116】本発明において、トナーの重合体成分は実質的にテトラヒドロフラン（THF）に不溶な成分を含まないものであることが好ましい。

【0117】THF不溶分は、トナーの重合体成分のTHF溶媒に対して不溶性となったポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の重量割合を示し、架橋成分を含む重合体成分の架橋の程度を示すパラメーターとして使うことができる。THF不溶分とは、以下のように測定された値を持って定義する。

【0118】トナーサンプル0.5～1.0gを秤量し（ $W_1$  g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製No. 86 R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF 100～200mlを用いて6時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する（ $W_2$  g）。トナー中の磁性体、顔料及びワックスの如き樹脂成分以外の成分の重量を（ $W_3$  g）とする。THF不溶分は、下記式から求められる。

【0119】 $\text{THF不溶分}(\%) = \left[ \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{W_1 - W_3} \right] \times 100$

THF不溶分を5重量%を超えて含有すると低温定着性が低下する。

【0120】重合体成分のTHF可溶分により測定されるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のクロマトグラムが、少なくとも分子量 $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ （より好ましくは、 $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ ）の領域にメインピークを有し、且つ、分子量 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ （より好ましくは、 $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ ）の領域にサブピークもしくはショルダーを有することが好ましい。

【0121】メインピークが $3 \times 10^3$ 未満ならば、保存性・耐高温オフセット性能に悪影響を与えることがあり好ましくなく、 $3 \times 10^4$ を超えるならば、定着性に弊害をきたす恐れがある。また、 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ の範囲にサブピークもしくはショルダーを有することにより、トナーの耐オフセット性能を向上させると共に、トナーに適度な粘度を生じるために本発明に用いられるワックスを好ましいラメラ構造を生成する高次構造に分

散させることができるのである。

【0122】本発明において、重合体成分の分子量分布は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって次の条件で測定される。

【0123】〈重合体のGPC測定条件〉

装置：GPC-150C（ウォーターズ社製）

カラム：KF801～807（ショウデックス社製）の7連

温度：40℃

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

流速：1.0ml/min.

試料：濃度0.05～0.6重量%の試料を0.1ml注入

【0124】本発明に使用される重合体成分は、0.5～50mg KOH/gの酸価を有することが好ましい。これは本発明に用いられるワックス分散を制御し、好ましいラメラ構造を生成しやすくすると共にワックスの分散粒径も制御することができるためである。

【0125】0.5mg KOH/g未満の酸価では、この効果を得にくくなり、50mg KOH/gを超えると、環境湿度による影響を受けやすくなり、好ましくない場合がある。

【0126】上記の酸価を得るために用いられる重合体成分としては、カルボキシ基、カルボン酸無水基、カルボン酸塩基のうち少なくとも1種以上を含有する重合体が最も好ましい。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸及びその $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体または無水マレイン酸等があり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を得る。

【0127】この中でも特に好ましいモノマー成分として、マレイン酸、マレイン酸-ハーフエステルまたはマレイン酸無水物が挙げられる。これはマレイン酸がカルボキシ基が隣接して存在するためにより効率よく酸基の効果を導き出し、紙などの転写材との親和性を増したり、酸変性ワックスを分散させるのに好適である。

【0128】使用される重合体成分は、低分子量重合体成分（GPCクロマトグラムにおいて分子量 $5 \times 10^4$ 未満の領域）の酸価（ $A_{VL}$ ）と高分子量重合体（GPCクロマトグラムにおいて分子量 $5 \times 10^4$ 以上の領域）の酸価（ $A_{VH}$ ）とが下記条件 $A_{VL} > A_{VH}$ を満足していることが好ましい。

【0129】重合体成分の酸価が $A_{VL} > A_{VH}$ であることにより、ワックスは高分子量重合体成分よりも低分子量重合体成分に、より作用し、その可塑効果により低温定着性を発揮する。

【0130】更に、本発明で好ましく用いられる重合体成分は、低分子量重合体の酸価（ $A_{VL}$ ）が10～35m

g KOH/gであり、かつ高分子量重合体の酸価 ( $A_{VH}$ ) が0.5~11 mg KOH/gであり、かつその差の関係が、 $3 \leq (A_{VL} - A_{VH}) \leq 27$  の範囲内であることが好ましい。

【0131】低温定着性は、低分子量重合体成分のTg及び分子量分布に影響されるが、この成分中に酸成分を含有すること、更には高分子量重合体成分の酸価よりも3 mg KOH/g以上大きくすることにより、同一のTg及び同一の分子量分布を有する酸価が上記範囲外の樹脂組成物より、低粘度化できる。

【0132】これは、低分子量重合体成分の酸価より高分子量重合体成分の酸価を3 mg KOH/g以上低く設定(酸価0.5~11 mg KOH/g)することにより、低分子量重合体成分と高分子量重合体成分及びワックスの分子鎖の絡み合いをある程度抑制し、このため、低温側での低粘度化、高温側での弾性特性維持、更には、ワックスがある程度のドメイン径を持ってトナー粒子中に存在するため、充分な離型効果が得られるものと考えられる。それにより、高速機における低温定着化、現像特性の向上につながるものである。

【0133】一方、その酸価の差が27 mg KOH/gを超えると、低分子量重合体成分と高分子量重合体成分の混合性及びトナーにした際のワックス成分の分散性に不具合が生じ、耐オフセット性及び現像性が低下する傾向にある。

【0134】更には、低分子量重合体成分の酸価が10 mg KOH/g以上の場合に、帯電の立ち上がり性が良好となる。

【0135】一方、低分子量重合体成分の酸価が35 mg KOH/gを超えると、高温下の現像性が低下する傾向にある。

【0136】高分子量重合体成分の酸価が0.5 mg KOH/g未満の場合では、低分子量重合体成分(酸価10~35 mg KOH/g)及びワックスとの混合性が不具合となり、耐オフセット性が低下し、カブリが発生しやすくなる。

【0137】また、前述の酸価を有するポリプロピレン系ワックスを用いた場合には、該ワックスが下記条件を満足する酸価( $A_{VMAX}$ )を有している。

【0138】

$A_{VL} > A_{VMAX}$ ,  $A_{VMAX} > 0$  (mg KOH/g)

【0139】上記重合体成分とワックスの組み合わせにおいて、ポリプロピレン系ワックスの酸価と低分子量重合体の酸価との関係が、下記条件を満足することがトナーにとって好ましいことを見出した。

【0140】ワックスと重合体成分中、特に低分子量重合体との相溶性を制御することにより、低温定着性、耐オフセット性を飛躍的に良化できる。

【0141】重合体成分において、ワックス成分の酸価

( $A_{VMAX}$ ) が低分子量重合体の酸価に対し、

$A_{VL} > A_{VMAX}$

を満足する範囲で、よりトナーの流動性、帯電安定性が長時間に安定することが明らかとなった。

【0142】ワックスの酸価が低分子量重合体の酸価に対して、 $A_{VL} \leq A_{VMAX}$  の場合、耐オフセット性、高温下におけるトナー帯電性が低下する。

【0143】より好ましくは、ワックスの酸価が低分子量重合体成分の酸価に対し、下記条件を満足することが好ましい。

【0144】 $0.5 \times A_{VL} > A_{VMAX} > 0.05 \times A_{VL}$

【0145】本発明においてトナー重合体成分の低分子量重合体成分及び高分子重合体成分の酸価(JIS酸価)は以下の方法により求める。

【0146】〈各成分の分取〉

〔装置構成〕

LC-908 (日本分析工業株式会社製)

JRS-86 (同社; リピートインジェクタ)

JAR-2 (同社; オートサンプラー)

FC-201 (ギルソン社; フラクッションコレクタ)

【0147】〔カラム構成〕

JAIGEL-1H~5H直径(20mm×600mm; 分取カラム)

【0148】〔測定条件〕

温度: 40℃

溶媒: THF

流量: 5 ml/min.

検出器: RI

【0149】試料は、予め重合体成分以外の添加剤を分離しておく。分取方法としては、分子量が $5 \times 10^4$ となる溶出時間を予め測定し、その前後で低分子量重合体成分及び高分子重合体成分を分取する。分取したサンプルから溶剤を除去し酸価測定用試料とする。

【0150】〈酸価の測定〉

1) 試料の粉碎品0.1~0.2 gを精秤し、その重さをW(g)とする。

【0151】2) 20 cc三角フラスコに試料を入れ、トルエン/エタノール(2:1)の混合溶液10 ccを加え溶解する。

【0152】3) 指示薬としてフェノールフタレインのアルコール溶液数滴を加える。

【0153】4) 0.1規定のKOHのアルコール溶液を用いてフラスコ内の溶液をビュレットを用いて滴定する。この時のKOH溶液の量をS(ml)とする。同時にブランクテストをし、この時のKOH溶液の量をB(ml)とする。

【0154】5) 次式により酸価を計算する。

【0155】

【数4】



$$\text{酸価} = \frac{(S - B) \times f \times 5.61}{W}$$

(f: KOH溶液のファクター)

【0156】また、本発明におけるワックスの酸価は以下の測定方法により測定された。

【0157】＜ワックスの分取＞トナーサンプル0.5～1.0gを秤量し、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製N O. 86R）に入れて、溶媒としてトルエン100～200mlを用いて20時間ソックスレー抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥する。得られた抽出物にクロロホルム20mlを加え、1時間静置した後、ポアサイズ0.45μmのメンブランフィルターで濾過し、乾燥させてワックス成分を得る。

【0158】＜酸価の測定＞

・装置及び器具

直示天秤

三角フラスコ（200ml）

メスシリンダー（100ml）

マイクロビュレット（10ml）

電熱器

・試薬

キシレン

ジオキサン

N/10水酸化カリウム標準メタノール溶液

1%フェノールフタレイン溶液（指示薬）

・測定法

三角フラスコにワックス1～1.5gを精秤し、これにキシレン20mlを加えた後、加熱溶解する。溶解後ジオキサン20mlを加え、液が濁り又はかすみを生じない間にN/10水酸化カリウム標準メタノール溶液で1%フェノールフタレイン溶液を指示薬としてできるだけ早く滴定する。同時に空試験を行う。

・計算式

酸価 =  $[5.61 \times (A - B) \times f] / S$

但し、A：本試験に要したN/10水酸化カリウム標準メタノール溶液のml数

B：空試験に要したN/10水酸化カリウム標準メタノール溶液のml数

f：N/10水酸化カリウム標準メタノール溶液のファクター

S：試料（g）

【0159】本発明において、磁性トナーは、必要に応じて荷電制御剤を含有しても良い。負帯電性トナーの場合には、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸またはナフトエ酸の金属錯塩の如き負荷電制御剤が用いられる。正帯電性トナーの場合には、ニグロシン系化合物、有機四級アンモニウム塩の如き正荷電制御剤が用いられる。

【0160】荷電制御剤の含有量は、トナー結着樹脂100重量部に対し、0.5～5重量部が好ましく、特に

0.2～3重量部が好ましい。含有量が多すぎると、トナーの流動性が悪化し、カブリが生じやすくなる。一方、少なすぎると十分な帯電量が得られにくい。

【0161】本発明において、磁性酸化鉄は、トナー結着樹脂100重量部に対し60～200重量部添加するのが好ましく、特に好ましくは70～150重量部である。60重量部未満ではトナーの搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にムラが生じ、画像ムラとなる傾向があり、さらに現像剤の帯電の過剰な上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向であった。また、200重量部を超える場合には現像剤の帯電が充分には得られなくなるために、画像濃度低下が生じ易くなる。

【0162】また、本発明の磁性トナーには、環境安定性、帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、無機微粉体または疎水性無機微粉体が混合されていることが好ましい。例えば、シリカ微粉末、酸化チタン微粉末又はそれらの疎水化合物が挙げられる。それらは、単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0163】シリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、またNa<sub>2</sub>O、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等の製造残渣の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等、他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0164】さらにシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルのごとき有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0165】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、α-クロロエチルトリクロロシラン、β-クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリ

オルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のケイ素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

【0166】好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度が30～1000センチストークスの物が用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロムフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が特に好ましい。

【0167】シリコンオイル処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、ベースとなる微粉体にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。

【0168】本発明の静電荷像現像用磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体又は酸化チタン微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリフッ化ビニリデンが好ましい。あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、あるいはカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。トナーと混合される樹脂微粒子または無機微粉体または疎水性無機微粉体などは、磁性トナー100重量部に対して0.1～5重量部（好ましくは、0.1～3重量部）使用するのがよい。

【0169】本発明の静電荷像現像用磁性トナーは、トナー構成材料をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉し、冷却固化後粉砕及び厳密な分級を行うことにより生成することができる。

【0170】その中でも、熔融混練工程では、トナー構成材料の分散が良好で、連続生産が可能であること等の

理由から一軸或いは二軸方式の押出混練機が用いられる。特にワックスの存在状態を制御する上で二軸押出混練機が好ましい。

【0171】一般に二軸押出混練機には、温度を一定に保つ加熱シリンダーの中に2本のパドルと呼ばれる回転軸が通っている。原材料は加熱シリンダーの一端から供給され、加熱されて熔融状態になりつつパドルの回転により混練されてもう一端より押出される。途中で脱気を主な目的とするベント孔を設置することもある。

【0172】図2に本発明に好ましく用いられる押出混練機の概略図を示し、図3にパドルの模式的説明図を示す。

【0173】パドル2の断面は、図のようなプロペラ状のものや、三角形のもの等が使用され、常に一方の先端が他方を擦るがごとく回転するように、位相をずらせてセットされている。この構造により、混練物をパドルおよびシリンダー壁に付着することなしに、前方へ送るセルフクリーニング作用を持つ。2本のパドル2の回転方向は同方向、異方向とも用いられるが、同方向が一般的である。

【0174】パドル2は大別して2種類の部分から成り立っており、一つは混練物を加熱しつつ前方へ送る機能を有する送りスクリュ部で、もう一つは混練物を前方へ送る効果がほとんどなく、混練物が滞留・充満し、そしてパドルの回転に伴って圧縮・延伸の体積変化により混練を行うニーディング部である。

【0175】本発明のように低温定着を目的とした軟質なトナー組成物を混練する場合、スクリュ部での混練は殆ど無いので、ニーディング部が短い場合には混練物の滞留が殆ど無くなり、トナー組成物を構成する原材料が完全に熔融状態に達する前に押出されることになる。熔融状態でのワックスの分散状態やワックスの高次構造に対して大きな影響を与える条件となる。従って、押出混練機の如き熔融混練装置を用いる場合、パドル構成、特にニーディング部の長さや配置の仕方が重要となる。

【0176】図2のようにニーディング部を2ヶ所以上設けることで、各トナー構成材料の再凝集を防止し、良好な分散性が得られる。特にパドルの全長(L)に対する全ニーディング部の長さの総計 $[L_n; L_n = L_{n1} + L_{n2} + \dots]$ の割合 $(L_n/L)$ を15～35%とすると、分散性を損うことなく熔融混練時に混練物に掛かる剪断力が適正化され、各トナー構成成分、特にワックスの再凝集と結着樹脂の分子鎖の切断が抑制される。特にパドルの後半部分に存在するニーディング部の長さ $L_e$ がパドル全長Lに対する割合 $(L_e/L)$ が5～10%である時にこの効果が顕著である。これらのパドル構成は、さらにワックスの分散相中での結晶構造や高次構造にも影響を与え、本発明で見出されたワックスのラメラ構造を構成しやすくなる。これらの効果によって、現像性と耐高温オフセット性を良好にすることができる。

のである。

【0177】ニーディング部が1ヶ所である場合、混練物の滞留が短かったり、スクリュ部での再凝集が促進され、分散性不良を生じ易い。また、分散性を改善するためにニーディング部を長くすると、混練時にかかる剪断力が大きくなってしまいうために樹脂温度が上昇してしまいワックスの再凝集を促進し、好ましい結晶系を得られず、現像性に対して好ましくない影響を与えたり、分子鎖の切断が促進され、耐高温オフセット性が低下するなどの弊害を引き起こすことがある。特にバドルの後半部分に存在するニーディング部は、出口から吐出される混練物の構成に大きく影響を与えるために、より重要である。

【0178】好ましいワックスドメインのラメラ構造を得るためには、さらに上記装置より吐出される混練物を、吐出口へ向けて送風される送風式冷却装置により急冷され、かつ、上記混練物を15℃以下、好ましくは10℃以下に設定された冷却装置（冷却を用いて温度を一定に保った冷却コンベアなど）にて急冷することが好ましい。この急冷により、上記混練装置で得られたワックスドメインの分散状態・結晶高次構造を保つことができ、再凝集等によるワックス分散状態の変化を防ぐことに効果があり、好ましい。

【0179】本発明においては、以下に説明する特徴をプロセスカートリッジにもたせることにより、トナー収納部を略円筒形状にする必要がなく、変則的な形状のトナー収納部にしても、トナーが収納部内でバックリングが発生せず、スリーブへのトナー供給がスムーズにおこなえ、画像が帯状に抜けるフェーディング現象が発生しないプロセスカートリッジを得ることができた。

【0180】プロセスカートリッジは、静電荷像を保持するための潜像保持体と、少なくとも1つのプロセス手段を備えたものである。ここでプロセス手段としては、例えば潜像保持体の表面を帯電させる帯電部、潜像保持体にトナー像を形成する現像手段、潜像保持体表面に残留したトナーをクリーニングするためのクリーニング手段等がある。本発明のプロセスカートリッジは、図4に示すように、潜像保持体である電子写真感光体ドラム7の周囲に帯電手段8、露光部9、現像手段10、クリーニング手段11を配置し、これらをハウジング12で覆って一体化し、更にシャッタ部材28を取り付けて構成し、これを装置本体に着脱可能に構成している。

【0181】本発明のプロセスカートリッジを構成する感光体ドラム7は、円筒状のアルミニウムからなるドラム基体の外周面に有機感光層を塗布して構成している。この感光体ドラム7を枠体に回転可能に取り付け、後述するように感光体ドラム7の長手方向一端に固着したフランジギヤに装置本体側に設けた駆動モータの駆動力を伝達することにより、感光体ドラム7を画像形成動作に回転させる。

【0182】本発明のプロセスカートリッジを構成する帯電部材は、前記感光体ドラム7の表面を一様に帯電させるためのものであり、本実施例では枠体に帯電ローラ8を回転自在に取り付けた、所謂接触帯電方法を用いている。帯電ローラ8は金属製のローラ軸8aに導電性の弾性層を設け、更にその上に高抵抗の弾性層を設け、更にその表面に保護膜を設けてなる。導電性の弾性層は、EPDMやNBR等の弾性ゴム層にカーボンを分散したもので構成し、ローラ軸8aに供給されるバイアス電圧を導く作用をなす。また高抵抗の弾性層はウレタンゴム等で構成し、微量の導電性微粉末を含有するものが一例としてあげられ、感光体ドラム7のピンホールや導電度の高い帯電ローラが相対した場合でも、感光体ドラム7へのリーク電流を制限してバイアス電圧の急降下を防ぐ作用をなす。また保護層はN-メチルメトキシ化ナイロンで構成し、導電性弾性層や高抵抗の弾性層の組成物質が、感光体ドラム7に触れて感光体ドラム7の表面を変質させることがないように作用する。そして前記帯電ローラ8を感光体ドラム7に接触させ、画像形成に際しては帯電ローラ8が感光体ドラム7の回転に従動して回転し、このとき帯電ローラ8に直流電圧と交流電圧とを重畳して印加することにより感光体ドラム7の表面を均一に帯電させる。

【0183】本発明のプロセスカートリッジを構成する露光部9は、前記帯電ローラ8によって均一に帯電した感光体ドラム7の表面に、光学系から照射される光像を露光して該ドラム7表面に静電潜像を形成するためのものであり、カートリッジ枠体の上面に前記光像を導くための開口9を設けることによって露光部を構成している。

【0184】本発明のプロセスカートリッジを構成する現像装置10は、図4に示すように、トナー収納部であるトナー収納容器10a内にトナーを収納してあり、且つ後述するように前記トナーを送り出すと共に攪拌する攪拌部材が往復移動可能に設けてある。そしてトナー収納容器10aの開口部には内部に非回転の磁石10bを有し、回転することによって表面に薄いトナー層を形成する現像スリーブ10cが感光体ドラム7と微小間隙を隔てて設けてある。現像スリーブ10cはアルミニウム製円筒状部材の表面をサンドブラスト処理等により粗面化し、その上に顔料分散した導電性塗料を塗布して構成しており、この現像スリーブ10cの表面にトナー層が形成されるとき、トナーと現像スリーブ10cとの摩擦によって感光体ドラム7上の静電潜像を現像するのに十分な摩擦帯電電荷を得る。またトナーの層厚を規制するために現像ブレード10dが設けてある。尚、前記トナー収納容器10a内にはトナーを攪拌、供給するための攪拌部材が設けられているが、トナー攪拌構成については後述する。

【0185】本発明のプロセスカートリッジを構成する

クリーニング手段11の構成は、図4に示すように、感光体ドラム7の表面に接触し、該ドラム7に残留したトナーを掻き落とすためのクリーニングブレード11aと、前記掻き落としたトナーを掬い取るために前記ブレード11aの下方に位置し、且つ感光体ドラム7の表面に弱く接触したスクイシート11bと、前記掬い取った廃トナーを溜めるための廃トナー溜め11cとで構成している。

【0186】本発明のプロセカートリッジを構成する攪拌手段は、トナー収納容器10a内のトナーを攪拌して現像スリーブ10cへ送り出すものであり、図5に示すように、トナー収納容器10a内に攪拌部材19と攪拌アーム20とを設けて構成している。攪拌部材19は、断面が三角形状の棒状部材を複数本一定間隔を隔てて連結して一体化したものであり、この攪拌部材19の先端辺側に設けた軸19aを、攪拌アーム20の孔20aに嵌合している。攪拌アーム20は、トナー収納容器10aの側面壁10a<sub>1</sub>、10a<sub>2</sub>に、回転軸20cを中心に回転可能に軸支され、その一端はトナー収納容器10aの側面壁10a<sub>2</sub>より外側に延び、その先端には駆動アーム20bが一体的に形成してある。トナー収納容器10aの側面壁10a<sub>2</sub>の外側には攪拌ギア21が設けてあり、感光体ドラム7の回転と共に回転軸21aを中心に回転する。この攪拌ギア21の側面には回転軸21aより偏心した偏心ダボ21bが設けてあり、駆動アーム20bの長孔20b<sub>1</sub>に嵌合している。感光体ドラム7の回転に伴って同一駆動源から駆動伝達を受けて攪拌ギア21が回転すると、攪拌アーム20は回転軸20cを中心に、図5の矢印X方向へ往復回転し、攪拌部材19はトナー収納容器10aの底面壁10a<sub>3</sub>に沿って、図5の矢印Y方向へ往復移動してトナーの凝集や偏在を防止する。また前記トナー収納容器10aの底面壁10a<sub>3</sub>は、トナーが現像スリーブ10cへ送られ易いように、現像スリーブ10c側が下がった斜面に形成してあり、攪拌部材19がトナー収納容器10aの底面に沿って矢印Y方向へ往復移動することにより、トナーが現像スリーブ10c方向へ送り込まれる。

【0187】

【実施例】以下、本発明を製造例、実施例により具体的に説明する。尚、実施例において、「部」及び「%」は、特に記載のない場合には、「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0188】磁性酸化鉄の製造：

〔製造例1〕硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有率が1.6%となるようにケイ酸ソーダを添加し、更に鉄元素に対し亜鉛元素の含有率が0.6%となるように硫酸亜鉛を添加した後、鉄イオンに対して1.0~1.1当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【0189】水溶液のpHをpH7乃至10（例えばpH9）に維持しながら、空気を吹き込み、80乃至90℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

【0190】次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び苛性ソーダのナトリウム成分）に対し0.9乃至1.2当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液のpH6乃至10（例えばpH8）に維持して、空気を吹込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の終期にpHを調整し、磁性酸化鉄粒子表面にケイ酸成分及び亜鉛成分を偏在させた。生成した磁性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで凝集しているのを解砕処理し、磁性酸化鉄Aを得た。

【0191】得られた磁性酸化鉄の鉄元素とケイ素元素及び他種金属元素の溶解量の関係及び特性を表1に示す。

【0192】〔製造例2~6〕ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表1に示す通りになるように変えた以外は、製造例1と同様にして表1に示す特性の磁性酸化鉄B~Fを得た。

【0193】〔比較製造例1〕製造例1でケイ酸ソーダと硫酸亜鉛を添加しない以外は製造例1と同様にして表1に示すような特性を有する磁性酸化鉄aを得た。

【0194】〔比較製造例2〕比較製造例1により得られた磁性酸化鉄100部に対して、0.7部のケイ酸微粉体をヘンシェルミキサーで混合し表1に示すような特性を有する磁性酸化鉄bを得た。

【0195】〔比較製造例3~7〕ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表1に示す通りになるように変えた以外は、製造例1と同様にして表1に示す特性の磁性酸化鉄c~gを得た。

【0196】

【表1】

	磁性酸化鉄	イオン元素含有率 (%)	(B <sub>1</sub> /A <sub>1</sub> ) × 100 (%)	(C <sub>1</sub> /A <sub>1</sub> ) × 100 (%)	有機元素含有率 (%)	(B <sub>2</sub> /A <sub>2</sub> ) × 100 (%)	無機元素含有率 (%)	(B <sub>3</sub> /A <sub>3</sub> ) × 100 (%)	無機元素含有率 (%)	(B <sub>4</sub> /A <sub>4</sub> ) × 100 (%)	無機元素含有率 (%)	(B <sub>5</sub> /A <sub>5</sub> ) × 100 (%)	無機元素含有率 (%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	球形度 φ
製造例1	A	0.5	56	48	—	—	0.6	84	—	—	—	—	—	0.57	0.90
製造例2	B	0.6	71	52	1.2	74	0.6	84	—	—	—	—	—	0.56	0.93
製造例3	C	0.7	86	54	—	—	0.5	80	0.5	98	—	—	—	0.56	0.87
製造例4	D	0.5	60	50	1.1	75	0.6	70	0.5	98	—	—	—	0.57	0.90
製造例5	E	0.7	66	56	—	—	—	—	—	—	0.4	66	0.60	0.83	0.83
製造例6	F	0.5	59	43	1.3	70	—	—	—	—	0.4	91	0.58	0.91	0.91
比較製造例1	a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.63	0.83
比較製造例2	b	0.7% アゾ化合物混合	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.68	0.81
比較製造例3	c	0.7	77	66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.51	0.83
比較製造例4	d	—	—	—	1.9	72	—	—	—	—	—	—	—	0.54	0.84
比較製造例5	e	1.2	78	66	—	—	—	—	1.2	84	—	—	—	0.62	0.91
比較製造例6	f	0.1	47	37	0.4	47	—	—	—	—	—	—	—	0.60	0.87
比較製造例7	g	0.4	31	20	—	—	—	—	0.07	92	—	—	—	0.60	0.87

【0197】[実施例1] 低分子量重合体として、既知の方法により合成されたスチレン-アクリル酸ブチルマレイン酸モノブチル共重合体(L1) (ピーク分子量10300、酸価28mg KOH/g)を、高分子量重合体として、既知の方法によりスチレン-アクリル酸ブチルマレイン酸モノブチル共重合体(H1) (ピーク

分子量102万、酸価6mg KOH/g)をそれぞれ得た。低分子量重合体(L1)70部と、高分子量重合体(H1)を30部を、還流キシレン100部に溶解させた後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷却固化した後、粉碎しトナー用樹脂原材料とした。樹脂の物性を表2に示す。

- ・上記トナー用樹脂共重合体(酸価21mg KOH/g) 100部
  - ・製造例1の磁性酸化鉄粒子A 95部
  - ・負荷電制御剤(金属錯体型モノアゾ化合物) 2部
  - ・無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体(表2参照) 6部
- (エチレン成分6%、酸価11mg KOH/g、DSCピーク128℃)

【0198】上記混合物を、140℃に加熱された二軸エクストルーダーで熔融混練した。二軸エクストルーダーとしては、パドル全長Lを3000mmとし、パドルの2ヶ所に分けてニーディング部が存在し、原材料混合物フィード(入口)側に近い方(前半分に存在する)のニーディング部の長さL<sub>n1</sub>が600mm、出口側に近い方(後半分に存在する)のニーディング部の長さL<sub>n2</sub>=L<sub>0</sub>が200mmであるパドルの構成とした。基準状態(0℃、101.3kPa)において15m<sup>3</sup>/minの風量で送風する送風式冷却装置を混練装置の吐出部に設置し、冷風温度を10℃に設定した冷風を混練装置の吐出部から吐出される混練物に吹き付けて混練物を急冷し、さらに、冷却水をコンベア内に通すことによって温度を15℃に保った冷却コンベアで混練物を搬送しながら急冷した。この冷却された混練物をハンマーミルで粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎した後、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径(D<sub>4</sub>)6.7μm、体積平均粒径(D<sub>1</sub>)5.25μm、粒径12.7μm以上の磁性トナー粒子の含有量0.2%及び粒径4.0μm未満の磁性トナー粒子

の含有量20.5%の分級粉を得た。

【0199】この分級粉100部に対し、ジメチルジクロロシラン処理した後ヘキサメチルジシラザン処理し、次いでジメチルシリコンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体(BET300m<sup>2</sup>/g)1.2部と、ソープフリー重合により得られたスチレン-アクリル系微粒子(平均粒径0.05μm)0.08部とを、ヘンシェルミキサーで混合してトナーを得た。

【0200】また、このトナーの断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、0.6μmの層厚のラメラ構造が形成されているワックス相が観られた。

【0201】本発明のトナーの粒度分布の測定はコールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)を用いた。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製した。例えば、ISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い前記測定装置によりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、2μm以

上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。

【0202】それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径( $D_4$ )、体積平均粒径( $D_v$ ) (それぞれ各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)、体積分布から求めた粒径 $12.7\mu\text{m}$ 以上の割合及び個数分布から求めた粒径 $4.0\mu\text{m}$ 未満の磁性トナー粒子の含有量を求めた。

【0203】実施例1で調製したトナーを以下に示す方法で評価した。

【0204】図4に示したようなプロセスカートリッジにトナーを充填し、市販のレーザービームプリンターLB-P430 (キヤノン製) に装着し、8枚(A4)/1分のプリント速度で、低温低湿( $15^\circ\text{C}$ 、 $10\%\text{RH}$ )、高温高湿( $32.5^\circ\text{C}$ 、 $80\%\text{RH}$ )環境下でそれぞれ4000枚の耐久試験を実施した。得られた画像評価結果を表3に記す。

【0205】評価方法は以下の通りである。

【0206】①画像濃度

通常の複写機用普通紙( $75\text{g}/\text{m}^2$ )に4000枚耐久終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0207】②カブリ

リフレクトメーター(東京電色(株)製)により測定した転写紙の白色度と、低温低湿( $15^\circ\text{C}/10\%\text{RH}$ )環境下において、4000枚耐久画出しした後の両面ベタ白をプリント後の転写紙2面目の白色度との比較からカブリを算出した。

【0208】③定着性

定着性は、低温低湿( $15^\circ\text{C}/10\%\text{RH}$ )環境下において印字定着された定着画像に $50\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率(%)で評価した。試験紙としてトナーが定着しやすい複写機用普通紙( $90\text{g}/\text{m}^2$ )紙を使用した。

A(優): 5%未満

B(良): 5%~10%

C(可): 10%~20%

D(不可): 20%超

【0209】④耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、画像上の汚れの程度により評価した。試験紙として複写機用普通紙( $64\text{g}/\text{m}^2$ )紙を使用した。

A: 未発生

B: ほとんど発生せず

C: 少量の汚れが発生

D: 汚れが発生

【0210】⑤フェーディング発生状況

4000枚の耐久中、100枚に1枚の割合で全面黒ベタの画像を出し、その画像にトナー供給不良に起因するフェーディングが発生の有無を観察した。

【0211】[実施例2~6] 磁性酸化鉄として表1に示す磁性酸化鉄B~Fを使用し、ワックスとして表2に示すワックスを使用し、樹脂として表2に示す樹脂組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例2~5のトナーを得た。得られたトナーを実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0212】また、これらのトナーの断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、それぞれ表2に示す層厚のラメラ構造が形成されているワックス相が観られた。

【0213】[比較例1] 混練熔融工程をパン内寸 $1500\text{mm}\times 1330\text{mm}\times 1150\text{mm}$ の回分式ニーダにより行い、また、ワックス成分として無変性のポリプロピレンワックス(エチレン成分1%未満、DSCピーク $137^\circ\text{C}$ )を用いた以外は実施例1と同様にして、トナーを得た。得られたトナーを実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0214】また、このトナーの断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、明確なラメラ構造は観察されなかった。

【0215】[比較例2~8] 磁性酸化鉄として表1に示す磁性酸化鉄a~gを使用し、ワックスとして表2に示すワックスを使用し、樹脂として表2に示す樹脂組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、比較例2~8のトナーを得た。得られたトナーを実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0216】また、これらのトナーの断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を表2に示す。

【0217】

【表2】

	磁性酸化鉄	実施例に使用したワックス					実施例に使用した樹脂組成物						ワックス発生状態
		内容	ワックス酸価 A <sub>W</sub> (mgKOH/g)	DSC9 吸熱ピーク (℃)	エステル成分 含有量 (%)	ワックス使用量 (質量部)	樹脂 酸成分	低分子側 ビナ分子量	高分子 ビナ分子量	A <sub>W</sub>	A <sub>W</sub>	樹脂酸価	
実施例1	A	無水マリン酸変性PP-PE	11	128	6	6	マリン酸	10300	102万	28	6	21	ワックス 0.6μm
実施例2	B	無水マリン酸変性PP-PE	2.1	128	5	6	マリン酸	10500	102万	28	6	22	ワックス 0.8μm
実施例3	C	無水マリン酸変性PP-PE	4.8	125	11	6	マリン酸	10300	102万	28	6	26	ワックス 0.6μm
実施例4	D	無水マリン酸変性PP-PE	3.7	128	6	6	マリン酸	9800	88万	5	7	17	ワックス 1.8μm
実施例5	E	無水マリン酸変性PP-PE	4.3	125	11	7	マリン酸	5800	38万	18	3	15	ワックス 1.2μm
実施例6	F	無水マリン酸変性PP-PE 無変性PP (PP成分99%以上)	3.7 0	137 128	6 1%未満	3 4	マリン酸	10300	102万	28	6	20	ワックス 0.3μm
比較例1	A	無変性PP (PP成分99%以上)	0	137	1%未満	6	マリン酸	10300	102万	28	6	19	無し
比較例2	a	無水マリン酸変性PP-PE	0.8	127	6	6	マリン酸	33000	102万	23	6	20	ワックス 3μm
比較例3	b	マリン酸変性PP-PE	35.3	128	5	6	マリン酸	33000	102万	23	6	18	無し
比較例4	c	無水マリン酸変性PP-PE	0.5	135	2	6	マリン酸	33000	102万	23	6	15	無し
比較例5	d	マリン酸変性PP-PE	31.3	128	5	6	マリン酸	33000	102万	23	6	15	無し
比較例6	e	無水マリン酸変性PP-PE	0.5	135	2	6	マリン酸	33000	102万	23	6	15	無し
比較例7	f	無水マリン酸変性PP-PE	0.8	127	6	6	マリン酸	33000	102万	23	6	15	無し
比較例8	g	マリン酸変性PP-PE	31.3	128	5	6	マリン酸	33000	102万	23	6	15	無し

【0218】

【表3】

	画像濃度		カブリ 低温低湿	定着性	耐オフセット性	フェーディング 発生の有無
	高温高湿	低温低湿				
実施例1	1.40	1.41	1.5	A	A	無し
実施例2	1.42	1.46	2.1	A	A	無し
実施例3	1.38	1.39	2.6	A	B	無し
実施例4	1.33	1.39	2.8	A	B	無し
実施例5	1.35	1.37	3.1	A	B	無し
実施例6	1.32	1.35	3.3	A	B	無し
比較例1	1.15	1.35	3.6	B	C	有り
比較例2	1.32	1.37	5.0	A	A	有り
比較例3	1.21	1.30	3.5	A	A	有り
比較例4	1.35	1.38	3.6	C	B	無し
比較例5	1.08	1.33	4.1	D	C	有り
比較例6	1.01	1.26	4.0	D	D	無し
比較例7	0.91	1.13	3.9	D	D	有り
比較例8	1.02	0.98	1.2	D	D	有り

【0219】

【発明の効果】以上、説明したとおり、本発明の磁性トナー及びプロセスカートリッジは、いかなる環境においても、高品質の画像を長期間にわたって提供し、定着性能及び耐オフセット性能を高度に満足し、プロセスカートリッジ内のトナー収納部が変形的な形状であっても、

トナーの供給がスムーズにおこなえ、パッキングに起因するフェーディングが発生しない磁性トナー及びプロセスカートリッジである。

【図面の簡単な説明】

【図1】トナー中におけるワックスの分散相に形成されるラメラ構造を示す図である。

【図2】本発明のトナーを製造するのに好適な混練装置の概略図である。

【図3】図2の混練装置のパドルの詳細図である。

【図4】プロセスカートリッジの構成説明図である。

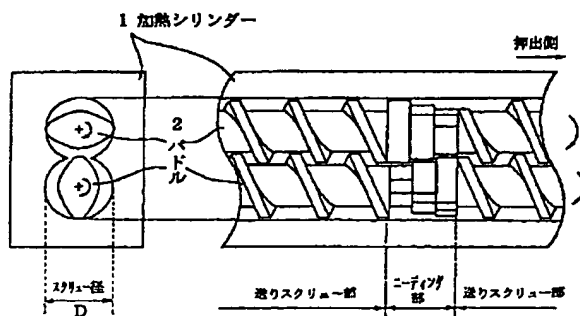
【図5】トナー収納部、トナー攪拌・供給のための攪拌部の構成斜視説明図である。

【符号の説明】

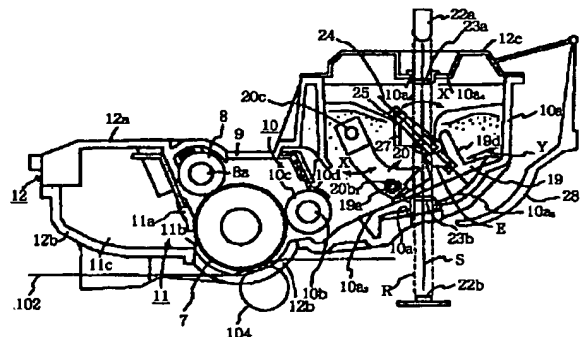
1 加熱シリンダー  
2 パドル  
3 ベント孔  
4 供給口  
5 押出口  
6 原材料ホッパー  
102 記録媒体  
104 転写手段  
7 感光体ドラム  
8 帯電手段  
8a ローラ軸  
9 露光部  
10 現像手段  
10a トナー収納容器  
10a<sub>1</sub>、10a<sub>2</sub> 側面壁  
10a<sub>3</sub> 底面壁  
10a<sub>4</sub> 上面壁  
10a<sub>5</sub> 凹部  
10a<sub>6</sub>、10a<sub>7</sub> 光透過窓  
10a<sub>8</sub> トナー充填開口  
10b 磁石  
10c 現像スリーブ  
10d 現像ブレード  
11 クリーニング手段  
11a クリーニングブレード  
11b スクイシート  
11d 廃トナー溜め  
12ハウジング  
12a 上枠体

12b 下枠体  
12c 蓋部材  
12c<sub>1</sub> 溝部  
19 攪拌部材  
19a 軸  
19b 開口部  
19c U字溝  
19c<sub>1</sub>、19c<sub>2</sub> 摺動面  
19d リブ  
20 攪拌アーム  
20a 孔  
20b 駆動アーム  
20b<sub>1</sub> 孔  
20c 回動軸  
21 攪拌ギア  
21a 回転軸  
21b 偏心ダボ  
21b<sub>1</sub> 長孔  
22a 発光素子  
22b 受光素子  
23a、23b 光透過性部材  
23a<sub>1</sub>、23b<sub>1</sub> 光透過性部  
23a<sub>2</sub>、23b<sub>2</sub> フランジ部  
23a<sub>3</sub>、23b<sub>3</sub> 界面  
24 ワイパーブレード  
24a 中央部  
24b、24c 先端辺  
24d 開口部  
25 ワイパーアーム  
25a、25b 先端辺  
25c スリット  
25d 回動軸  
25e 駆動軸  
26 軸受  
27 ストップ  
28 シャッター部材  
28a シャッターアーム

【図3】

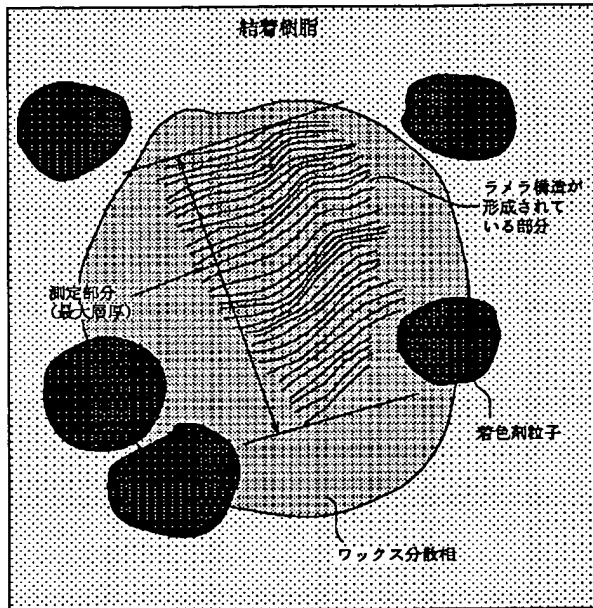


【図4】

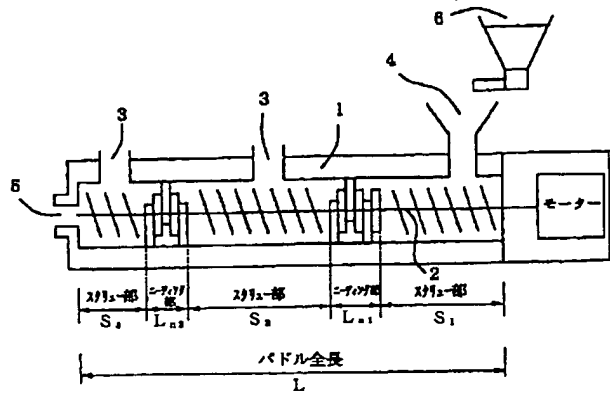




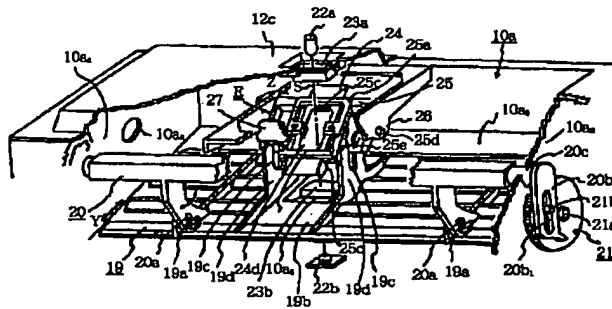
【図1】



【図2】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 一馬  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

